

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-241552 /

(43)Date of publication of application : 22.10.1987 /

(51)Int.Cl. B01J 21/04
B01D 53/36
B01J 32/00

(21)Application number : 61-082285 / (71)Applicant : CATALER KOGYO KK
(22)Date of filing : 11.04.1986 / (72)Inventor : KAWAI TAKAO
AIHARA RYOICHIRO
SATO MASAYASU

(54) MONOLITHIC CATALYST CARRIER FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the high-temp. durability of the titled carrier by providing a coated layer contg. α -alumina and θ -alumina and contg. ≥ 1 kind among γ -, δ -, κ -, χ -, and ρ -alumina on a substrate to form the catalyst carrier.

CONSTITUTION: The coated layer contg. α -alumina and θ -alumina and contg. ≥ 1 kind among γ -alumina, δ -alumina, κ -alumina, χ -alumina, and ρ -alumina is formed on the monolithic carrier of cordierite, mullite, etc., to form the catalyst carrier. Since the catalyst carrier contains a sufficient amt. of the activated alumina among δ , γ , κ , χ , and ρ -alumina each having $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$ specific surface, a catalyst carrier having a sufficient specific surface of \geq about $30\text{m}^2/\text{g}$ can be obtained. As a result, noble metals can be deposited on the carrier sufficiently and highly dispersedly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-241552

⑤ Int. Cl.⁴B 01 J 21/04
B 01 D 53/36
B 01 J 32/00

識別記号

庁内整理番号

A-8618-4G
C-8516-4D
7158-4G

④ 公開 昭和62年(1987)10月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 排ガス浄化用一体型触媒担体

⑭ 特 願 昭61-82285

⑮ 出 願 昭61(1986)4月11日

⑯ 発 明 者 河 合 隆 男 掛川市葛ヶ丘3丁目14番6号
⑯ 発 明 者 相 原 良 一 郎 静岡県小笠郡小笠町下平川1931番2号
⑯ 発 明 者 佐 藤 真 康 静岡県小笠郡大東町大坂417番地
⑰ 出 願 人 キヤクラー工業株式会社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
社
⑱ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用一体型触媒担体

2. 特許請求の範囲

基材上のコート層に含有される活性アルミナが、 α -アルミナおよび θ -アルミナを含み、かつ δ -アルミナ、 γ -アルミナ、 κ -アルミナ、 λ -アルミナおよび ρ -アルミナから選ばれた少なくとも1種を含んだものである排ガス浄化用一体型触媒担体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、および酸化窒素(NO_x)の無害化に使用するための一体型触媒担体に関し、特に、自動車排気ガスおよび固定型エンジン排気ガスの浄化に使用する触媒担体に関する。

〔従来の技術〕

一体型構造担体(モノリス担体)には、材質、形状、製法につき各種あるが、一般的にはコーニ

ング社製、日本碍子株式会社製のコーディエライト質、角型セルのモノリス担体が多く使用されている。このコーディエライト質モノリス担体は、比表面積が約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に小さいので、貴金属のような触媒金属を担持しても、担体表面上へ分散させることができない。その結果、初期性能、耐久性能がともに劣る触媒しか得られず、このまま担体として使用するには実用性がない。そこで従来、上記欠点を解決するために、モノリス担体に、活性アルミナ被膜を形成せしめ、比表面積を増大させて触媒金属の分散性を向上させ、性能を良好にすることが行なわれている。

従来、このアルミナ被膜に使用される活性アルミナは、特公昭56-27295号公報にみるごとく、約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上^上の比表面積を有しており、一般的に α 、 θ -アルミナを除く、活性アルミナ種をさしている。さらに、その後、特開昭54-148187号公報におけるように、 δ -アルミナが主体で λ 、 γ 、 κ 、 θ 、 ρ -アルミナが一部という構成のものが示され、又、特開昭58-

30333号公報においては α -アルミナとアルミナゾルの1000℃以下の焼成による触媒担体の製法が示されている。1000℃以下の焼成ではアルミナは無定形を示すのでこの製法によれば、アルミナ被膜は α -アルミナのみのX線回折結果を示す。

[発明が解決しようとする問題点]

従来の自動車排ガス浄化用触媒に対する要求性能は、触媒入口ガス温度の上限が800℃前後となっていたことから、800℃までの熱耐久性があることであった。しかしながら、最近の触媒取付け位置の排気管上流部への移動や高速走行での使用を重視することから、触媒入口ガス温度の上限が上昇して、900℃前後となっており、触媒温度は1000℃程度になっていると考えられる。その結果、従来それほど重視されていなかった高温耐久性が最近、とくに、問題視されるようになった。従って、従来技術による触媒では、高温耐久性が不十分である。この理由を推測するに、特公昭56-27295号公報や、特開昭54-

定しうる、 α -アルミナおよび θ -アルミナを含み、かつ δ -アルミナ、 γ -アルミナ、 ϵ -アルミナ、 χ -アルミナおよび ρ -アルミナから選ばれた少なくとも1種を含んだものである。

この発明において、基材として用いるモノリス担体は、コージュライト、ムライト等であり、基材の形態は三角、四角及び波形のセル構造のものがよい。

なお、本発明の触媒担体に担持される触媒金属としては、白金、パラジウムおよびロジウムのうちの少なくとも一種を用いるのが好ましい。

[作用]

本発明の触媒担体の活性アルミナは、 α -アルミナおよび θ -アルミナを含み、かつ δ -アルミナ、 γ -アルミナ、 ϵ -アルミナ、 χ -アルミナおよび ρ -アルミナのうちの少なくとも一種を含むものである。

本発明の触媒担体は、十分な比表面積を有するため、十分に高分散に触媒金属が担持され、それにより高性能の触媒を与える。しかも、高温下で

148187号公報に示される活性アルミナ種では、1000℃の高温下では、結晶が変態を起し、新品状態では、触媒金属が高分散に担持されていたにもかかわらず、結果的に、触媒金属のシントリングが助長されるものと考えられる。又、特開昭58-30333号の発明においては、あらかじめ1000℃でも結晶が変態しない α -アルミナを使用している為、その点については良いものと考えられるが、もともと、比表面積が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と低い α -アルミナに、触媒金属を担持するため高分散に担持されず、性能が不十分であると考えられる。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を行なった結果、従来の触媒に比べ、高温耐久性にすぐれた排ガス浄化用触媒となり得る触媒担体を提供することに成功した。

すなわちこの発明の排ガス浄化用一体型触媒担体は、触媒金属を担持するための基材上のアルミナコート層の活性アルミナが、X線回折によって同

の使用においても、アルミナの結晶変態の触媒金属への影響が小さいので、十分に耐久性を有する触媒を提供し得るものと考えられる。

本発明の触媒担体においては、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する活性アルミナである $\delta, \gamma, \epsilon, \chi, \rho$ -アルミナのうちのいずれかが十分に存在するので、低比表面積の α または θ -アルミナが存在しても十分な比表面積(約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上)を有する触媒担体を得られ、しかもその担体に貴金属を十分に高分散に担持することができる。さらに高温下において、貴金属がほとんど担持されていない α -または θ -アルミナが含まれているために、アルミナの変態による貴金属への影響が少く、また貴金属が高分散に担持されているため貴金属間の粒成長も少く、十分な耐久性を有する触媒を提供し得るものと考えられる。

[実施例]

実施例1

平均粒子径 $15\text{ }\mu$ で比表面積が約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ の活性アルミナ粉末1kgと、この粉末を空气中

1200℃で3時間焼成したアルミナ粉末(比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を示した)1kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580gと、日産化学社製アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとをヤマト製ラボスターラーで3時間以上混合攪拌し、スラリーを調製した。このスラリーはpH4.1で、粘度はB型粘度計で320 c.p.s.であった。

次に400個セル/インチ²を有する円筒形状のコーゼライトで形成されるハニカム状モノリス担体(日本碍子社製で直径9.3mm、長さ100mm、体積0.679ℓ)を水中に浸し、十分に吸水させたのち取り出し、セル内に残った水を空気流で吹きはらった。先に調製したスラリー中に、この吸水させた担体を15分間浸漬してから取り出し、セル内の過剰のスラリーを空気流を用いて吹きはらった。このようにしてスラリーが付着した担体を、5時間乾燥して、さらに電気炉を用いて空気中700℃で1時間焼成して68gのコーティング被膜を担体に形成させた。このようなコーティ

マト製ラボスターラーで3時間以上混合攪拌し、スラリーを調製した。このスラリーはpH4.1で、粘度はB型粘度計で280 c.p.s.であった。

このようにして調製したスラリーを用いて、実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させ、触媒担体を得た。その被膜をX線回折すると θ 、 δ さらに α -アルミナが検出された。

つぎに実施例1同様に、この触媒担体に触媒金属の白金およびロジウムを吸着させ、触媒Bを得た。この白金量およびロジウム量は、分析の結果実施例1と同じ1.0g Pt/g-触媒、0.1g Rh/g-触媒であった。

実施例3

住友アルミニウム製錬社製のアルミナ(商品名KHA 46)を安川製作所製パイロミルにより微粉砕して平均粒子径が 12μ の活性アルミナ粉末(この比表面積は約 $120\text{ m}^2/\text{g}$ であった)1kgと、実施例1で用いた1200℃焼成アルミナ粉末(比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)1kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580

mg操作をくり返し全量で135gの被膜を担体に形成させ、触媒担体を得た。この担体の被膜をけずり落し、これをX線回折すると、 r 、 θ 、 δ さらに α -アルミナが検出された。

つぎに、この触媒担体を白金アンミン水溶液中に浸漬し、触媒担体に触媒金属の白金を吸着させたのち、80℃で温風乾燥を1時間行って、さらに250℃で1時間乾燥し、引きつづき塩化ロジウム水溶液中に触媒担体を浸漬させて触媒担体に触媒金属のロジウムを吸着させたのち、80℃で温風乾燥を行い触媒Aを得た。この触媒の貴金属量を定量分析すると白金が1.0g/g-触媒、ロジウムが0.1g/g-触媒であった。

実施例2

平均粒子径 16μ で比表面積が約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ の活性アルミナ粉末1kgと、実施例1で用いた1200℃焼成アルミナ粉末(比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)1kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水530gと、日産化学社製アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとを、ヤ

マト製ラボスターラーで3時間以上混合攪拌しスラリーを調製した。このスラリーはpH4.5で粘度は410 c.p.s.であった。このように調製したスラリーを用いて、実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させ、触媒担体を得た。この被膜をX線回折すると ϵ 、 χ 、 ρ 、 θ 、 δ 、 α -アルミナが検出された。

つぎに実施例1同様に、この触媒担体に触媒金属の白金およびロジウムを吸着させ、触媒Cを得た。定量分析の結果、実施例1と同様の白金およびロジウム量であった。

実施例4

平均粒子径 15μ で比表面積が約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ の活性アルミナ粉末400gと、実施例1で用いた1200℃焼成アルミナ粉末(比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)1600gと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580gと、アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとをヤマト製ラボスターラーで3時間以上混合攪拌し、ス

ラリーを調製した。このスラリーはpH 4.2で粘度はB型粘度計で265 c.p.sであった。このように調製したスラリーを用いて、実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させ、触媒担体を得た。その被膜をX線回折すると実施例1と同様に θ , δ , さらに α -アルミナが検出された。次に実施例1と同様に触媒担体に触媒金属の白金およびロジウムを吸着させ、触媒Dを得た。定量分析の結果、実施例1と同様の白金およびロジウム量であった。

比較例1

平均粒子径15 μ で比表面積が約100 m²/gの活性アルミナ粉末2kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580gと、アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとをヤマト製ラボスターラーで3時間以上混合攪拌しスラリーを調製した。このスラリーはpH 4.0で粘度はB型粘度計で300 c.p.sであった。このように調製したスラリーを用いて、実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させ、触媒

で比表面積が120 m²/g)2kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580gと、アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとを実施例1と同様に混合攪拌してスラリーを調製した。このスラリーを用いて実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させて触媒担体を得た。この担体の被膜をX線回折すると κ , λ , μ -アルミナが検出された。次に実施例1と同様に白金を1.0g/g-触媒、ロジウムを0.1g/g-触媒触媒担体に吸着させ、触媒Gを得た。

比較例4

平均粒子径15 μ で比表面積が約100 m²/gの活性アルミナ粉末を1200℃で3時間焼成したアルミナ粉末(比表面積が5 m²/g以下)2kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水580gとアルミナゾル(商品名AS-200)1400gとを実施例1と同様に混合攪拌してスラリーを調製した。

このスラリーを用いて実施例1と同様にモノリ

担体を得た。この被膜をX線回折すると γ -アルミナのみが検出された。

次に実施例1と同様に触媒金属の白金を1.0g/g-触媒さらにロジウムを0.1g/g-触媒触媒担体に吸着させ、触媒Eを得た。

比較例2

平均粒子径16 μ で比表面積が50 m²/gの活性アルミナ粉末2kgと、硝酸アルミニウム9水和物120gと、イオン交換水530gと、アルミナゾル(商品名AS-200)1400gとを、実施例1と同様に混合攪拌し、スラリーを調製した。このスラリーを用いて実施例1と同様にモノリス担体にコーティング被膜を形成させて触媒担体を得た。この担体の被膜をX線回折すると θ , δ -アルミナが検出された。次に実施例1と同様に白金を1.0g/g-触媒、ロジウムを0.1g/g-触媒触媒担体に吸着させ、触媒Fを得た。

比較例3

実施例3で用いたアルミナ(商品名KHA-46)を微粉砕した活性アルミナ粉末(平均粒子径12 μ

ス担体にコーティング被膜を形成させて触媒担体を得た。この担体の被膜をX線回折すると θ , α -アルミナが検出した。次に実施例1と同様に白金を1.0g/g-触媒、ロジウムを0.1g/g-触媒触媒担体に吸着させて触媒Hを得た。

上記実施例1~4および比較例1~4で得られた触媒A~Hにつき、原料アルミナの種類および被膜のアルミナの形態につき第1表にまとめて示した。

第 1 表

	触媒の種類	原料アルミナの種類	被膜のアルミナの形態
実施例 1	触媒 A	混合アルミナ $100\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} / 5\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} = 1/1$	$\gamma, \theta, \delta, \alpha$
2	B	混合アルミナ $50\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} / 5\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} = 1/1$	θ, δ, α
3	C	混合アルミナ $120\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} / 5\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} = 1/1$	$\epsilon, \chi, \rho, \delta, \alpha, \theta$
4	D	混合アルミナ $100\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} / 5\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ} = 1/4$	$\gamma, \theta, \delta, \alpha$
比較例 1	E	$100\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ}$	γ
2	F	$50\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ}$	θ, δ
3	G	$120\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ}$	ϵ, χ, ρ
4	H	$5\text{ m}^2/\text{g} - \text{アルミナ}$	θ, α

実施例 5 および 比較例 5

実施例 1 および 比較例 1 において、得られた触媒担体の夫々を塩化パラジウム水溶液に浸漬し、さらに水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理を行ったのち、白金アンミン水溶液および塩化ロジウム水溶液に浸漬して、白金、パラジウム、ロジウムを触媒担体にそれぞれ $0.5\text{ g}/\ell$ - 触媒、 $0.5\text{ g}/\ell$ - 触媒、 $0.1\text{ g}/\ell$ - 触媒吸着させ、触媒を得た。

実施例 6 および 比較例 6

実施例 1 および 比較例 1 で得られた触媒担体の夫々を、塩化パラジウム水溶液に浸漬し、さらに水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理を行ったのち、塩化ロジウム水溶液に浸漬して、パラジウム、ロジウムを触媒担体にそれぞれ $1.0\text{ g}/\ell$ - 触媒、 $0.1\text{ g}/\ell$ - 触媒吸着させ、触媒を得た。

触媒耐久性能評価試験結果

耐久試験条件は、排気量 3800 cc のエンジンにて回転数 3300 rpm 、ブースト -100 mmHg 、

触媒入ガス温度 890°C 、空燃比 (A/F) 14.5 で、 50 時間触媒を排気ガスにさらすという条件である。このようにして、耐久した触媒の性能の評価は、排気量 1600 cc のエンジンにて、回転数 2600 rpm 、ブースト -360 mmHg 、触媒入ガス温度 460°C 、A/F 14.5 なる条件で耐久後の触媒に排気ガスを通じ、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) に対する浄化率を算出することにより行った。これらの結果を第 2 表に示した。

第2表

サンプル	触媒金属の種類	浄化率(%)		
		HC	CO	NO _x
実施例1	Pt/Rh	83	86	75
" 2	"	82	85	74
" 3	"	81	84	73
" 4	"	85	88	77
比較例1	"	71	74	65
" 2	"	74	79	69
" 3	"	68	70	60
" 4	"	57	59	49
実施例5	Pt/Pd/Rh	75	80	70
比較例5	"	68	70	60
実施例6	Pd/Rh	73	76	68
比較例6	"	65	68	57

[発明の効果]

以上の結果から明白のように、本発明の触媒担体は、同一の触媒金属を担持した従来の触媒担体と比較して、高温耐久性において非常にすぐれた触媒性能を発揮することができる。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦